

527, 641
PCT/EP 14 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039909 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 3/18, (74) Gemeinsamer Vertreter: CREAvis GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010722

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. September 2003 (26.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 50 328.1 29. Oktober 2002 (29.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAvis GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). MENZEL, Frank [DE/DE]; Odenwaldstrasse 15, 63456 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zwei-buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF SUSPENSIONS OF HYDROPHOBIC OXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON SUSPENSION HYDROPHOBER OXIDPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a suspension of hydrophobic oxide particles with defined adjustable viscosity, whereby low-structured hydrophobic oxide particles are suspended in at least one organic suspension agent and then 0.05 to 15 wt. %, based on the suspension medium, of highly-structured hydrophobic oxide particles are added along with a suspension of hydrophobic oxide particles with defined adjustable viscosity and the use thereof for production of a dirt- and water-resistant coating on objects.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, wobei niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend von 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hoch-strukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden, sowie eine Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

WO 2004/039909 A1

HERSTELLUNG VON SUSPENSION HYDROPHOBER OXIDPARTIKEL

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, sowie eine Suspension von hydrophoben 5 Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

Suspensionen von hydrophoben, nanostrukturierten Partikeln werden bei der Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen und textilen 10 Flächengebilden verwendet. Bei der Herstellung dieser Beschichtungen werden hydrophobe Partikel auf die Oberfläche eines Gegenstands aufgebracht und somit eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche des Gegenstands erzeugt, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist.

15 Das Prinzip von selbstreinigenden Beschichtungen ist allgemein bekannt. Zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche muss die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass bereits geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und somit die Oberfläche reinigen (WO 20 96/04123; US 3,354,022).

Aus EP 0 933 388 ist ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Oberflächen mit hydrophoben Eigenschaften bekannt, bei dem man zunächst eine Negativform durch Fotolithografie herstellt, mit dieser Negativform eine Kunststofffolie prägt und anschließend 25 die Kunststofffolie mit Fluoralkylsilanen hydrophobiert.

Die EP-A 0 909 747 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft auf Keramikkörpern, wie beispielsweise Dachziegel, bei dem man eine Dispersion von Tonpartikeln in einer organischen Silikonharzlösung auf den Keramikkörper aufbringt und 30 anschließend die Beschichtung aushärtet.

Aus der JP 7328532-A ist ein Beschichtungsverfahren bekannt, bei dem man feinteilige

Teilchen mit einer hydrophoben Oberfläche auf einen feuchten Lack aufbringt und diesen aushärtet. Hierbei werden wasserabstoßende Oberflächen erhalten.

In DE 100 22 246 A1 wird ein Verfahren beschrieben, in dem hydrophobe nanostrukturierte 5 Partikel zusammen mit einem Kleber oder einer kleberähnlichen Komponente in Sprayform Verwendung finden. Mittels diesem Verfahren werden strukturierte Oberflächen erzeugt, die jedoch nicht dauerhaft beständig sind.

Die im Stand der Technik beschriebenen Methoden zur Erzeugung schwer benetzbarer 10 Oberflächen sind entweder sehr aufwändig oder führen zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen. Die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche durch Prägeverfahren ist aufwändig und kann nur bei planen Oberflächen wirtschaftlich eingesetzt werden. Oberflächen, 15 bei denen eine Strukturierung durch nachträgliches Aufbringen hydrophober Partikel erreicht wird, lassen sich häufig schlecht reproduzieren oder sie weisen nur eine geringe mechanische Belastbarkeit auf. Zudem ist auch dieses Verfahren sehr aufwändig. Des weiteren werden häufig fluororganische Verbindungen oder fluorhaltige Polymere benötigt, die nicht nur sehr 20 teuer, sondern auch ökologisch äußerst bedenklich sind.

In der deutschen Patentanmeldung DE 101 35 157 ist ein Verfahren zum Aufbringen einer 25 selbstreinigenden Beschichtung auf Textilien beschrieben. In diesem Verfahren werden hydrophobe nanostrukturierte pyrogene Kieselsäuren den chemischen Reinigungsmitteln, wie z.B. Perchlorethylen, Tetrachlorethylen oder Schwerbenzin, zugemischt und im Anschluss an die chemische Reinigung ein selbstreinigender wasserabweisender Effekt auf den Kleidungsstücken generiert. Auch in diesem Verfahren werden ökologisch bedenkliche 30 halogenhaltige Lösemittel eingesetzt.

Eine Möglichkeit zur Erzeugung selbstreinigender textiler Flächengebilde mit wasserabweisenden Oberflächen beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE 101 18 346. Die in dieser Anmeldung beschriebenen Suspensionen hydrophober strukturierter Partikel weisen den 35 Nachteil auf, dass diese Suspensionen nur mittels Tauchverfahren oder Transferverfahren auf die entsprechenden Textilien aufgetragen werden können und durch Anlösen der Polymerfaser die Partikel fest in der Polymerfaseroberfläche verankert werden.

Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität bereitzustellen, um so weitere Auftragsverfahren für Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln, wie beispielsweise dem Rakelprozess, neben den bekannten Verfahren, wie beispielsweise

5 Tauchen oder Sprühen, nutzen zu können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität herstellen lassen, indem man niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert und

10 anschließend von 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugibt. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können Suspensionen, die durch ihre einstellbare Viskosität Auftragsverfahren erlauben, die eine geringere Investition und eine geringere Umweltbelastung durch verdampfende Suspensionsmittel darstellen, hergestellt werden. Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der

15 Umstand, dass mit dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren nun Suspensionen für Rakelprozesse bei Textilien oder für textile Beschichtungen zur Verfügung stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität, wobei niedrigstrukturierte

20 hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel zugegeben werden.

Ebenfalls sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Suspensionen von hydrophoben

25 Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität und deren Verwendung für die Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität zugänglich. Somit können nun Suspensionen von

30 hydrophoben Oxidpartikeln mit höherer Viskosität als gemäß dem Stand der Technik und auch Pasten von hydrophoben Oxidpartikeln hergestellt werden. Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Suspensionen erlauben es daher, andere Auftragsverfahren,

wie z.B. den Rakelprozess, zu verwenden. Gemäß dem Stand der Technik werden die Suspensionen von hydrophoben Oxidpartikeln aufgesprührt oder der zu beschichtende Gegenstand wird in die Suspension der hydrophoben Oxidpartikel eingetaucht. Dadurch bedingt sind für den Auftrag der hydrophoben Oxidpartikel höhere Investitionskosten und auch 5 eine höhere Umweltbelastung durch den höheren Anteil an organischen Suspensionsmittel. Die erfindungsgemäßen Suspensionen eignen sich insbesondere für die selbsteinigende und wasserabweisende Beschichtung von Textilien, da hier bereits für die Beschichtungen gemäß dem Stand der Technik, beispielsweise mit Polyurethanbeschichtungsmassen, ein Rakelprozess angewendet wird.

10 Das Verfahren zur Herstellung einer Suspension mit definierter, einstellbarer Viskosität von hydrophoben Oxidpartikel zeichnet sich dadurch aus, dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 12 Gew.-%, 15 besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden als hydrophobe Oxidpartikel, sowohl niedrig- 20 als auch hochstrukturiert, vorzugsweise hydrophobe pyrogene Oxidpartikel, bestehend aus einem Material, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder 25 eine Mischung dieser Materialien, oder hydrophobe gefällte Oxidpartikel, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder eine Mischung dieser Materialien, bevorzugt hydrophobe Fällungskieselsäuren, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydrophobe pyrogene Kieselsäuren eingesetzt. 30 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Mischung aus niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel eingesetzt. Es kann aber auch eine Mischung aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln eingesetzt werden.

Die Hydrophobie der Oxidpartikel kann inhärent vorhanden sein oder die Oxidpartikel können 35 auf eine dem Fachmann bekannte Weise hydrophobiert worden sein (Schriftenreihe Pigmente, Nummer 18, der Degussa AG). Dies erfolgt bevorzugt durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylsilane, Alkyldisilazane, beispielsweise

mit Hexamethyldisilazan, oder Perfluoralkylsilane.

In einem ersten Verfahrensschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis

5 1,2 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert.

Als Suspensionsmittel können in dem erfindungsgemäßen Verfahren Alkohole, Ketone, Ether, Ester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Amide oder Sulfoxide eingesetzt

10 werden. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Mischungen der oben genannten Suspensionsmittel eingesetzt werden, bevorzugt wird ein Suspensionsmedium eingesetzt, das neben dem organischen Suspensionsmittel oder dem organischen Suspensionsmittelgemisch Wasser enthält.

15 Unter niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln werden im Sinne dieser Erfindung hydrophobe Oxidpartikel verstanden, die gegenüber den entsprechenden hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln eine um mindestens 30 % verringerte Dibutylphthalat-Absorption (DBP-Absorption) – gemessen gemäß DIN 53 601 – aufweisen. Des weiteren weisen die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten niedrigstrukturierten hydrophoben

20 Oxidpartikel ein um mindestens 50 % erhöhte Stampfdichte – gemessen gemäß DIN 53 194 – gegenüber den entsprechend hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel auf. Beispielsweise weist das Aerosil R 812 S als hochstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 50 g/l auf, dagegen weist das Aerosil VP LE 8241 als niedrigstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 140 g/l auf.

25

Die niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel können mittels eines Trockenmahlverfahrens gemäß EP 0 637 616 B1 oder US 5,959,005 aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel hergestellt werden, hierbei handelt es sich um ein intensives Mahlverfahren, das über die normale Verringerung der Teilchengröße hinausgehend eine Destrukturierung der 30 Oxidpartikel bedingt. Hierbei handelt es sich um einen irreversiblen Prozess.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sowohl als

niedrig- als auch als hochstrukturierte hydrophobe pyogene Oxidpartikel Aerosile® eingesetzt. Als niedrigstrukturiertes hydrophobes Aerosil® wird bevorzugt das Aerosil® VP LE 8241 eingesetzt. Das Aerosil® R 812 S wird in dieser besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens als hochstrukturiertes hydrophobes Aerosil® eingesetzt.

5 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel weisen bevorzugt eine Oberfläche mit einer unregelmäßigen Feinstruktur im Nanometerbereich auf, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf. Unter Feinstruktur werden 10 Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grade, Risse, Hinterschnitte, Kerben und/oder Löcher in den oben genannten Abständen und Bereichen aufweisen. Die Feinstruktur der niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann bevorzugt Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite 15 der Erhebung, bei Graten oder anderen längsgeformten Erhebungen wird die Breite quer zur Längsrichtung herangezogen.

Vorzugsweise werden niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,005 µm bis 100 µm, bevorzugt von 0,01 µm bis 50 µm und besonders bevorzugt von 0,01 µm bis 30 µm aufweisen, eingesetzt. So können auch niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel, die sich in dem Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern, eingesetzt werden.

25 Zur Zerstörung evtl. vorhandener Agglomerate ist es vorteilhaft das Suspendieren der hydrophoben Oxidpartikel mit hohen Scherenergieeinträgen, beispielsweise mittels Dissolverscheibe, durchzuführen. Der Einsatz von Turbulenz erhöhenden Einbauten, wie Strömungsbrecher oder andere Hindernisse, die zur Vermeidung der Ausbildung von Wasserwalzen dienen, kann ebenso vorteilhaft sein. Die Reynoldszahl liegt bevorzugt oberhalb 30 von 2320. Die Richardsonzahl setzt die Stärke der thermischen Schichtung in ein Verhältnis zur Stärke der Scherung einer Strömung. Sie ist somit eine Maßzahl für das Verhältnis der Größen, die für die Ausbreitung oder das Abklingen der Turbulenz verantwortlich sind. Die

Richardsonzahl bezieht sich auf einen lokalen Gradienten an einem Punkt der Strömung, für das erfindungsgemäße Verfahren liegt die Richardsonzahl bei maximal 0,25. Eine Definition der Richardsonzahl findet man u.a. bei H. Kobus (Vorlesungsskript „Gewässerhydraulik“ Lehrstuhl für Hydraulik und Grundwasser, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart).

5 Abhängig von der beigefügten Menge an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel können Suspensionen mit dynamischen Viskositäten bei einer Scherrate von größer 20 s^{-1} vorzugsweise von 1,0 bis 1000 mPa s, bevorzugt von 1 bis 500 mPa s, besonders bevorzugt von 1 bis 400 mPa s hergestellt werden. Bei einer Menge an hochstrukturierten hydrophoben
10 Oxidpartikel, wie beispielsweise dem Aerosil® R 812 S, von ≥ 5 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium können sogar Suspension mit einem strukturviskosem Fließverhalten mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

15 Die erfindungsgemäße Suspension von hydrophoben Oxidpartikel mit definierter, einstellbarer Viskosität, zeichnet sich dadurch aus, dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel und vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert vorliegen.

20 Die erfindungsgemäße Suspension weist vorzugsweise von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,2 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln auf.

25 Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Suspension nach dem zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

30 Die erfindungsgemäße Suspension weist als hydrophobe Oxidpartikel, sowohl niedrig- als auch hochstrukturiert, vorzugsweise hydrophobe pyrogene Oxidpartikel, bestehend aus einem Material, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder einer Mischung dieser Materialien, oder hydrophobe gefällte Oxidpartikel, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder einer Mischung dieser

Materialien, bevorzugt hydrophobe Fällungskieselsäuren, auf. Besonders bevorzugt weist die erfindungsgemäße Suspension hydrophobe pyrogene Kieselsäuren auf. In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Suspension weist diese eine Mischung aus niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel auf. Die erfindungsgemäße Suspension kann 5 aber auch eine Mischung aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln aufweisen.

Die Hydrophobie der Oxidpartikel kann inhärent vorhanden sein oder die Oxidpartikel können auf eine dem Fachmann bekannte Weise hydrophobiert worden sein (Schriftenreihe Pigmente, Nummer 18, der Degussa AG). Dies erfolgt bevorzugt durch eine Behandlung mit zumindest 10 einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylsilane, Alkyldisilazane, beispielsweise mit Hexamethyldisilazan, oder Perfluoralkylsilane.

Als Suspensionsmittel kann die erfindungsgemäße Suspension Alkohole, Ketone, Ether, Ester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Amide oder Sulfoxide aufweisen. 15 Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Suspension eine Mischung der oben genannten Suspensionsmittel, bevorzugt jedoch ein Suspensionsmedium, das neben dem organischen Suspensionsmittel oder dem organischen Suspensionsmittelgemisches Wasser aufweist.

Unter niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln werden im Sinne dieser Erfindung 20 hydrophobe Oxidpartikel verstanden, die gegenüber den entsprechenden hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln eine um mindestens 30 % verringerte Dibutylphthalat-Absorption (DBP-Absorption) – gemessen gemäß DIN 53 601 – aufweisen. Des weiteren weisen die in der erfindungsgemäßen Suspension enthaltenen niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel ein um mindestens 50 % erhöhte Stampfdichte – gemessen gemäß DIN 53 194 – gegenüber 25 den entsprechend hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel auf. Beispielsweise weist das Aerosil R 812 S als hochstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 50 g/l auf, dagegen weist das Aerosil VP LE 8241 als niedrigstrukturierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure eine Stampfdichte von 140 g/l auf.

30 Die niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel können mittels eines Trockenmahlverfahrens gemäß EP 0 637 616 B1 oder US 5,959,005 aus hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel hergestellt werden, hierbei handelt es sich um ein intensives Mahlverfahren, das

über die normale Verringerung der Teilchengröße hinausgehend eine Destrukturierung Metalloxide bedingt. Hierbei handelt es sich um einen irreversiblen Prozess.

Die erfindungsgemäße Suspension weist sowohl als niedrig- als auch als hochstrukturierte 5 hydrophobe Oxidpartikel vorzugsweise Aerosile® auf. Diese Suspension weist als niedrigstrukturiertes hydrophobes Aerosil® bevorzugt das Aerosil® VP LE 8241 auf. In dieser besonderen Ausführungsart der erfindungsgemäßen Suspension weist diese als hochstrukturiertes hydrophobes Aerosil® das Aerosil® R 812 S auf.

10 Die in der erfindungsgemäßen Suspension enthaltenen niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel weisen bevorzugt eine Oberfläche mit einer unregelmäßigen Feinstruktur im Nanometerbereich auf, also im Bereich von 1 nm bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 nm bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 nm bis 100 nm, auf. Unter Feinstruktur werden 15 Strukturen verstanden, die Höhen, Zacken, Spalten, Grate, Risse, Hinterschnitte, Kerben und/oder Löcher in den oben genannten Abständen und Bereichen aufweisen. Die Feinstruktur der niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann bevorzugt Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite 20 der Erhebung, bei Graten oder anderen längsgeformten Erhebungen wird die Breite quer zur Längsrichtung herangezogen.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Suspension niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel auf, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,005 µm bis 100 µm, bevorzugt von 0,01 µm bis 50 µm und besonders bevorzugt von 0,01 µm bis 30 µm aufweisen. So 25 können auch niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel, die sich in dem Suspensionsmedium aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,02 µm bis 100 µm zusammenlagern, in der erfindungsgemäßen Suspension enthalten sein.

Abhängig von der enthaltenen Menge an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel kann 30 die erfindungsgemäße Suspension eine dynamische Viskosität bei Scherraten von größer 20 s⁻¹ vorzugsweise von 1,0 bis 1000 mPa s, bevorzugt von 1 bis 500 mPa s, besonders bevorzugt von 1 bis 400 mPa s aufweisen. Bei einer Menge an hochstrukturierten hydrophoben

Oxidpartikel, wie beispielsweise dem Aerosil® R 812 S, von ≥ 5 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium kann die erfindungsgemäße Suspension ein strukturviskoses Fließverhalten aufweisen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Suspensionen und die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspensionen können zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen verwendet werden, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und
- 10 wasserabweisende Eigenschaften aufweist. Die Beschichtung der Gegenstände ist dadurch gekennzeichnet, dass eine erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und das Suspensionsmedium anschließend entfernt wird.
- 15 In einer besonderen Ausführungsform der Verwendung der erfindungsgemäßen Suspension oder einer mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspension zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtung wird die erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension mittels eines Rakels auf die zu beschichtende Oberfläche, vorzugsweise von Textilien, aufgetragen. Die
- 20 erfindungsgemäße Suspension oder eine mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Suspension eignet sich bevorzugt zur Herstellung von beschichteten textilen Flächengebilden, die wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften aufweisen, bzw. zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Textilien.

25

- Die erfindungsgemäßen Suspensionen oder die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Suspensionen können für die Herstellung von Bekleidung, insbesondere für die Herstellung von Schutzbekleidung, Regenbekleidung und Sicherheitsbekleidung mit Signalwirkung, technische Textilien, insbesondere für die Herstellung von Abdeckplanen,
- 30 Zeltplanen, Schutzabdeckungen LKW-Planen, und Geweben des textilen Bauens, insbesondere für die Herstellung von Sonnenschutzdächern, wie beispielsweise Markisen, Sonnensegel, Sonnenschirme, verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäßen Suspensionen näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

5 **Beispiel 1:**

In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 (Degussa AG) in 100 Gewichtsteilen vergälltem absoluten Ethanol suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in Ethanol wurde unter Verwendung eines Ultraturax 5 Gewichtsteile Aerosil® R 812 S (Degussa AG) zugegeben und heftig durchmischt.

10

Beispiel 2:

Es wurde die in Beispiel 1 hergestellte Suspension von Aerosil® VP LE 8241 in vergälltem Ethanol mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm auf ein Kraft-Kaschierpapier der Fa. SCA Flex Pack Papers GmbH aufgetragen. Nach dem Verdampfen des

15 Suspensionsmittels bei Raumtemperatur wurde eine Polyurethandispersion der Firma Novotex Italien gemäß der Tabelle 1 mittels eines Filmziehrakels mit einer Schichtdicke von 50 µm auf das vorbehandelte Kaschierpapier aufgetragen. In die noch feuchte Oberfläche der Polyurethanbeschichtung wurde ein Trikotgewebe aus einem Polyamidgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) einkaschiert. Die Polyurethanbeschichtung 20 wurde bei einer Temperatur von 150 °C 2 Minuten lang thermisch gehärtet und anschließend das Kaschierpapier entfernt.

Tabelle 1: Versuchsparameter zu Beispiel 2

| Versuch | Polyurethandispersion | | |
|---------|---|-------------|-------------------------------------|
| | Bezeichnung | Typ | Charakterisierung des Lotus-Effekts |
| 2.1 | Larithane® AL 227 | aliphatisch | +++ |
| 2.2 | Laripur® SH1020 in Methyläthylketon / Dimethylformamid | | ++ |
| 2.3 | Impranil® ENB-03 | aromatisch | ++ |
| 2.4 | Larithane® MA 80 | aromatisch | ++ |

25 Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell.

+++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von 10°. ++ bedeutet, die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

5 **Beispiel 3:**

In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 in 100 Gewichtsteilen eines organischen Suspensionsmittels suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 wurde unter Verwendung eines Ultraturax Aerosil® R 812 S zugegeben und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe 10 (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen. Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft.

Tabelle 2: Versuchspараметер zu Beispiel 3

15

| organisches Suspensionsmittel | Aerosil® R 812 S in Gewichtsteilen | Charakterisierung des Lotus-Effekts |
|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Isopropanol | 3 | ++ |
| Dimethylsulfoxid | 3 | ++ |
| | 5 | +++ |
| Toluol | 3 | +++ |
| | 5 | +++ |
| Tetrahydrofuran | 1 | ++ |
| | 3 | +++ |
| Cyclohexanon | 1 | ++ |
| | 3 | ++ |

Die Charakterisierung der beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell.

+++ bedeutet, Wassertropfen bilden sich nahezu vollständig aus. Der Abrollwinkel liegt unterhalb von 10°. ++ bedeutet, die Ausformung der Wassertropfen ist nicht ideal, der Abrollwinkel liegt unterhalb von 20°.

Beispiel 4:

a.) In einem Ultraturax wurden 5 Gewichtsteil Aerosil® R 812 S in 100 Gewichtsteilen in Toluol suspendiert und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft. Nach dem Trocknen des beschichteten Gewebes waren Fehlstellen gegeben. Der Lotus-Effekt konnte aufgrund mangelhafter Anhaftung der Oxidpartikel auf dem Gewebe nicht bestimmt werden.

b.) In einem Ultraturax wurden 1 Gewichtsteil Aerosil® VP LE 8241 in 100 Gewichtsteilen in Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension von Aerosil® VP LE 8241 wurde unter Verwendung eines Ultraturax Aerosil® R 812 S zugegeben und heftig durchmischt. Anschließend wurde die erhaltene Suspension auf ein Polyestertermischgewebe (DECOTEX der Firma IBENA Textilwerke Beckmann GmbH) mittels eines Rakels mit einer Schichtdicke von 50 µm aufgetragen Anschließend wurde das Suspensionsmedium bei Raumtemperatur bzw. in einem Trockenschrank verdampft. Die Charakterisierung der auf diese Weise beschichteten textilen Flächengebilde erfolgte anfänglich visuell und ergab eine Beurteilung des Lotus-Effektes von +++. Dies bedeutet, dass sich Wassertropfen sich nahezu vollständig ausbilden und der Abrollwinkel unterhalb von 10° liegt.

20

Beispiel 5:

Analog zu Beispiel 1 wurden Suspensionen von Aerosil® VP LE 8241 und Aerosil® R 812 S mit verschiedenen Lösemitteln hergestellt und anschließend die dynamische Viskosität bei einer Temperatur von 23 °C und einer Scherrampe von $\gamma = 0,3 - 50 \text{ s}^{-1}$ mittels eines Rheometers der Firma Haake Typ RS75 mittels des Platte-Kegel-Meßsystems HC 60 / 2° gemessen. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse und der jeweiligen Zusammensetzung der Suspension zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3:

| Nr. | Aerosil VP LE 8241 [in %] | Aerosil R 812 S [in %] | Lösemittel | Dynamische Viskosität in $\eta \text{ mPa s}$ | Bemerkung |
|-----|------------------------------|---------------------------|------------|--|---------------------------------|
| 5.1 | 1,0 | 1,0 | Ethanol | 1,6 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.2 | 1,0 | 3,0 | Ethanol | 4,3 | Fast newtonsches Fließverhalten |

| Nr. | Aerosil VPLE 8241 [in %] | Aerosil R 812 S [in %] | Lösemittel | Dynamische Viskosität in η mPa s | Bemerkung |
|------|--------------------------------|------------------------------|------------|---|---|
| 5.3 | 1,0 | 5,0 | Ethanol | 17 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.4 | 1,25 | 7,5 | Ethanol | 370 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |
| 5.5 | 1,0 | 1,0 | DMF | 1,6 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.6 | 1,0 | 3,0 | DMF | 5,0 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.7 | 1,0 | 5,0 | DMF | 52 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.8 | 1,25 | 11,25 | DMF | 340 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |
| 5.9 | 1,0 | 1,0 | Toluol | 1,2 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.10 | 1,0 | 3,0 | Toluol | 3,5 | Fast newtonsches Fließverhalten |
| 5.11 | 1,0 | 5,0 | Toluol | 9,5 | Strukturviskoses Fließverhalten |
| 5.12 | 1,25 | 8,75 | Toluol | 180 | Strukturviskoses Fließverhalten, mit Fließgrenze |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definerter, einstellbarer Viskosität,
5 dadurch gekennzeichnet,

dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert werden und anschließend von 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln zugegeben werden.

10

2. Verfahren gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als hydrophobe Oxidpartikel hydrophobe pyrogene Oxidpartikel oder hydrophobe gefällte Oxidpartikel eingesetzt werden.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass hydrophobe pyrogene Oxidpartikel bestehend aus einem Material, ausgewählt aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid oder eine Mischung dieser Materialien, eingesetzt werden.

20

4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass als hydrophobe pyrogene Oxidpartikel hydrophobe pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden.

25

5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass 0,05 bis 2,5 Gew.-% an niedrigstrukturierten hydrophoben Oxidpartikeln bezogen auf das Suspensionsmedium eingesetzt werden.

30

6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein organisches Suspensionsmittel, ausgewählt aus Alkoholen, Ketonen, Ether, Ester, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Amide oder Sulfoxide, eingesetzt wird.

5

7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Suspensionsmedium ein Suspensionsmedium eingesetzt wird, das neben dem organischen Suspensionsmittel Wasser enthält.

10

8. Suspension von hydrophoben Oxidpartikeln mit definierter, einstellbarer Viskosität,

dadurch gekennzeichnet,

dass niedrigstrukturierte hydrophobe Oxidpartikel und 0,05 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Suspensionsmedium an hochstrukturierten hydrophoben Oxidpartikel in zumindest einem organischen Suspensionsmittel suspendiert vorliegen.

15

9. Suspension gemäß Anspruch 8 hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7.

20 10. Suspension gemäß Anspruch 8 oder 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension 0,05 bis 2,5 Gew.-% an hydrophoben niedrigstrukturierten Oxidpartikel bezogen auf das Suspensionsmedium aufweist.

25 11. Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension eine dynamische Viskosität von 1,0 bis 1000 mPa s bei einer Scherrate von größer 20 s^{-1} aufweist.

30 12. Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Suspensionsmedium neben dem organischen Suspensionsmittel Wasser aufweist.

13. Verwendung der Suspension gemäß zumindest einem der Ansprüche 8 bis 12 zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Gegenständen.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension auf zumindest einer Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und das Suspensionsmedium anschließend entfernt wird.

15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14,

10 dadurch gekennzeichnet,

dass die Suspension mittels eines Rakels aufgetragen wird.

16. Verwendung gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15 zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden Beschichtungen auf Textilien.

15

17. Verwendung gemäß Anspruch 16 zur Herstellung von Bekleidung, technischen Textilien und Geweben des textilen Bauens.